

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-002993
 (43)Date of publication of application : 09.01.2001

(51)Int.Cl.	C09D183/04 C08L 33/02 C08L 83/04 C09D133/02
-------------	--

(21)Application number : 11-177695	(71)Applicant : JSR CORP
(22)Date of filing : 24.06.1999	(72)Inventor : KUROSAWA TAKAHIKO HAYASHI EIJI KONNO KEIJI SHIODA ATSUSHI YAMADA KINJI GOTO KOHEI

(54) COMPOSITION FOR FORMING FILM, FORMATION OF FILM AND LOW- DENSITY FILM**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition for forming a film which is curable at $\leq 450^{\circ}$ C, provides a film having proper uniform thickness, dielectric constant characteristics, water absorption characteristics, excellent CMP resistance and a small void size, useful as interlayer dielectrics in a semiconductor element.

SOLUTION: This composition for forming a film comprises (A) a compound of the formula, $R_2R_3Si(OR_1)_2$, a compound of the formula, $R_2Si(OR_1)_3$ and/or a compound of the formula, $Si(OR)_4$ and a compound of the formula, $R_2sR(R_1 O)_3-sSi(OR_1)_3-tR_2t$ (R_1 to R_3 are each the same or different and a monofunctional organic group; R is a bifunctional organic group; and (s) and (t) are each an integer of 0-1), its hydrolyzate and/or its condensate, (B) a (meth)acrylate polymer and (C) at least one solvent selected from the group consisting of an alcohol-based solvent, a ketone-based solvent, an amide-based solvent and an ester-based solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-2993

(P2001-2993A)

(43)公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(51) Int.Cl.
 C 09 D 183/04
 C 08 L 33/02
 83/04
 C 09 D 133/02

識別記号

F I
 C 09 D 183/04
 C 08 L 33/02
 83/04
 C 09 D 133/02

テ-73-ト(参考)
 4 J 0 0 2
 4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全15頁)

(21)出願番号

特願平11-177695

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(22)出願日 平成11年6月24日(1999.6.24)

(72)発明者 黒澤 孝彦

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 林 英治

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(74)代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 膜形成用組成物、膜の形成方法および低密度化膜

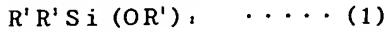
(57)【要約】

【課題】 450°C以下の硬化可能であり、得られる膜が適當な均一な厚さを有し、誘電率特性、吸水性特性に優れ、CMP耐性に優れ、かつ空隙サイズが小さく、半導体素子などにおける層間絶縁膜として有用な、膜形成用組成物を提供する。

【解決手段】 (A) $R' R' S_i (OR')_s R'$
 $S_i (OR')_s$ および/または $S_i (OR')_s$ な
 らびに $R', (R' O)_s S_i R S_i (OR')_s R'$
 $(R' \sim R$ は同一でも異なっていてもよく、それぞ
 れ1価の有機基、Rは2価の有機基を示し、sおよびt
 は0~1の整数である)で表される化合物、これらの加
 水分解物および/またはこれらの縮合物、(B) (メ
 タ)アクリレート系重合体、ならびに (C) アルコール
 系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系
 溶媒の群から選ばれた少なくとも1種の溶媒、を含有す
 る膜形成用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物、および/または(A-2)下記一般式(2)で表される化合物、および/または(A-3)下記一般式(3)で表される化合物、ならびに、(A-4)下記一般式(4)で表される化合物、その加水分解物および/またはその縮合物。



(R' ～ R は同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基、 R は2価の有機基を示し、 s および t は0～1の整数である。)

(B) アルコキシリル基を有するラジカル重合性モノマーを0.1～10モル%含むモノマーを重合してなる(メタ)アクリレート系重合体、ならびに

(C) アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエスチル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種の溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 (A) 成分中、完全加水分解縮合物に換算した各成分の割合で、(A-4)／{(A-1)、(A-2)および/または(A-3)}+(A-4)}が5～50重量%であり{ただし、[(A-1)、(A-2)および/または(A-3)}+(A-4)=100重量%}、かつ(A-1) < (A-2)、かつ(A-3) < (A-2)である請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項3】 (B) (メタ)アクリレート系重合体の溶解度パラメーターが9～13である請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項4】 (B) (メタ)アクリレート系重合体が、炭素数12以下の脂肪族アクリレートおよび/またはメタクリレートを50モル%以上含むことを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項5】 請求項1～4いずれか1項記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法。

【請求項6】 請求項1～4いずれか1項記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、(B)成分の分解温度未満の温度で加熱して(A)成分を一部硬化させ、次いで上記(B)成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させる請求項5記載の膜の形成方法。

【請求項7】 請求項1～4いずれか1項記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、(B)成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させる請求項5記載の膜の形成方法。

【請求項8】 請求項5～7いずれか1項記載の膜の形成方法によって得られる低密度化膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、450°C以下の硬化が可能な組成物であって、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、誘電率特性、吸水性特性、CMP耐性に優れ、かつ空隙サイズが小さい塗膜が形成可能な膜形成用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシリカ(SiO₂)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになっている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率でかつクラック耐性に優れる層間絶縁膜材料が求められるようになっている。

【0003】そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。しかしながら、従来の無機系層間絶縁膜材料の誘電率は、3.0以上であり、高集積化には不充分である。

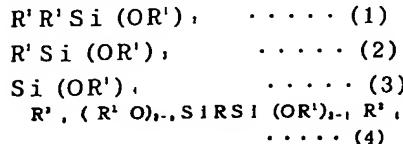
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、低温で硬化可能であり、得られる塗膜が、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、適当な均一な厚さを有し、誘電率特性、吸水性特性、CMP耐性に優れ、かつ空隙サイズが小さい、膜形成用組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) (A-1)下記一般式(1)で表される化合物(以下「化合物(1)」ともいう)、および/または(A-2)下記一般式(2)で表される化合物(以下「化合物(2)」ともいう)、および/または(A-3)下記一般式(3)

で表される化合物（以下「化合物（3）」ともいう）、ならびに、（A—4）下記一般式（4）で表される化合物（以下「化合物（4）」ともいう）、その加水分解物および／またはその縮合物（以下それぞれ「（A—1）成分」「（A—2）成分」「（A—3）成分」「（A—4）成分」ともいう）、



[R' ～ R は同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基、 R は2価の有機基を示し、 s および t は0～1の整数である。ただし、一般式(4)において、4～6個の R は、同一でも異なっていてもよい。]

(B) アルコキシリル基を有するラジカル重合性モノマーを0.1~10モル%含むモノマーを重合してなる
(メタ) アクリレート系重合体、ならびに

(C) アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種の溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物に関する。ここで、(A) 成分中、完全加水分解縮合物に換算した各成分の割合で、 $(A-4) / \{ [(A-1) + (A-2) + (A-3)] + (A-4) \}$ が5~50重量%であり {ただし、 $[(A-1) + (A-2) + (A-3)] + (A-4) = 100$ 重量%}、かつ $(A-1) < (A-2)$ 、かつ $(A-3) < (A-2)$ であることが好ましい。また、(B)

(メタ) アクリレート系重合体は、アルコキシリル基を含有するモノマーを0.1~10モル%共重合してなり、かつ溶解度パラメーターが9~13であることが好みしい。さらに、(B) (メタ) アクリレート系重合体は、炭素数12以下の脂肪族アクリレートおよび/またはメタクリレートを50モル%以上含むことが好みしい。次に、本発明は、上記膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法に関する。ここで、上記膜の形成方法としては、①上記膜形成用組

成物を基板に塗布し、(B)成分の分解温度未満の温度で加熱して(A)成分を一部硬化させ、次いで上記

(B) 成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させるか、②上記膜形成用組成物を基板に塗布し、(B) 成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させることが好ましい。次に、本発明は、上記膜の形成方法によって得られる低密度化膜に関する。

[0006]

【発明の実施の形態】本発明は、膜を形成するベースポリマーとして、(A) 成分〔化合物(1)～(3)、これらの加水分解物および/またはこれらの縮合物〕を、また多孔質を形成する材料として(B) (メタ)アクリレート系重合体を用い、(A)～(B) 成分の溶剤とし

て (C) 溶媒を用いる。かくて、(A) ~ (C) 成分を含有する本発明の組成物は、450°C以下の硬化が可能な組成物であり、この組成物を、浸漬またはスピンドル法などにより、シリコンウエハなどの基材に塗布し、そして、加熱により、(B) (メタ) アクリレート系重合体および (C) 溶媒の除去と、(A) 成分の熱重縮合を行なうと、(A) 成分がガラス質または巨大高分子の膜を形成するとともに、(B) (メタ) アクリレート系重合体が分解・除去されることにより、微細孔が形成される。得られる膜は、塗膜均一性に優れ、空隙サイズが小さい多孔質の低密度膜であり、誘電率が低く、CMP 耐性が良好であり、低吸水性のため電気的特性の安定性に優れ、層間絶縁膜材料を形成することができる。

【0007】ここで、(A)成分における上記加水分解物とは、上記(A)成分を構成する化合物(1)～

(4) 中のR' O—基すべてが加水分解されている必要ではなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、(A)成分における上記縮合物は、(A)成分の加水分解物のシラノール基が縮合してS—i—O—S—i結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

【0008】以下、本発明に用いられる(A)～(C)成分などについて説明し、次いで、本発明の組成物の調製方法などについて詳述する。

【0009】(A) 成分

(A) 成分は、4～6個のRO—基を有する(A-1)、
 4) 成分を必須成分として使用し、これに(A-1)、
 (A-2) および/または(A-3)を併用する。本発明において、(A-4)成分を用いることにより、特に
 CMP耐性が良好となる。上記一般式(1)～(4)において、R¹～R⁴は、同一でも異なっていてもよく、
 それぞれ1価の有機基をである。この1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシル
 基などを挙げることができる。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など
 が挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水
 素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)～(4)において、アリール基としては、フェ
 ニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニ
 ル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロ
 フェニル基などを挙げることができる。

【0010】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジエーネ-*n*-プロポキシシラン、ジメチルジエーネ-*i*s o-プロポキシシラン、ジメチルジエーネ-

n-ブロキシラン、ジメチルージ-sec-ブロキシラン、ジメチルージ-tert-ブロキシラン、ジメチルジフェノキシラン、ジエチルジメトキシラン、ジエチルジエトキシラン、ジエチルージ-n-ブロボキシラン、ジエチルージ-iso-ブロボキシラン、ジエチルージ-n-ブロキシラン、ジエチルージ-sec-ブロキシラン、ジエチルージ-tert-ブロキシラン、ジエチルジフェノキシラン、ジ-n-ブロビルジメトキシラン、ジ-n-ブロビルジエトキシラン、ジ-n-ブロビルージ-n-ブロボキシラン、ジ-n-ブロビルージ-iso-ブロボキシラン、ジ-n-ブロビルージ-n-ブロキシラン、ジ-n-ブロビルージ-sec-ブロキシラン、ジ-n-ブロビルージ-tert-ブロキシラン、ジ-n-ブロビルジメトキシラン、ジ-iso-ブロビルエトキシラン、ジ-iso-ブロビルージ-n-ブロボキシラン、ジ-iso-ブロビルージ-iso-ブロボキシラン、ジ-iso-ブロビルージ-n-ブロキシラン、ジ-iso-ブロビルージ-sec-ブロキシラン、ジ-iso-ブロビルージ-tert-ブロキシラン、ジ-iso-ブロビルージ-フェノキシラン、ジ-n-ブチルジメトキシラン、ジ-n-ブチルジエトキシラン、ジ-n-ブチルージ-n-ブロボキシラン、ジ-n-ブチルージ-iso-ブロボキシラン、ジ-n-ブチルージ-n-ブロキシラン、ジ-n-ブチルージ-sec-ブロキシラン、ジ-n-ブチルージ-tert-ブロキシラン、ジ-n-ブチルージ-フェノキシラン、ジ-sec-ブチルジメトキシラン、ジ-sec-ブチルジエトキシラン、ジ-sec-ブチルージ-n-ブロボキシラン、ジ-sec-ブチルージ-iso-ブロボキシラン、ジ-sec-ブチルージ-n-ブロキシラン、ジ-sec-ブチルージ-tert-ブロキシラン、ジ-sec-ブチルージ-フェノキシラン、ジフェニルジメトキシラン、ジフェニルルージ-エトキシラン、ジフェニルルージ-n-ブロボキシラン、ジフェニルルージ-iso-ブロボキシラン、ジフェニルルージ-n-ブロキシラン、ジフェニルルージ-sec-ブロキシラン、ジフェニルルージ-tert-ブロキシラン、ジフェニルジフェノキシランなどが挙げられる。

【0011】また、一般式(2)で表される化合物の具

トリメトキシシラン、 α -グリンドキシプロビルトリエトキシシラン、 α -トリフォロプロビルトリメトキシシラン、 α -トリフォロプロビルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0012】さらに、一般式(3)で表される化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラン- n -プロポキシシラン、テトラン- i so-プロポキシシラン、テトラン- n -ブトキシシラン、テトラン-sec-ブトキシシラン、テトラン-tert-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどが挙げられる。

【0013】化合物(1)～(3)のうち、好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラン- n -プロポキシシラン、テトラン- i so-プロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ- n -プロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランであり、特に好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランである。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0014】一方、上記一般式(4)において、Rは、2価の有機基を示し、sおよびtは0～1の整数を示す。ここで、上記一般式(4)において、2価の有機基としては、アルキレン基、アリーレン基などを挙げることができる。ここで、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～2であり、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されてもよい。また、一般式(4)において、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフタレン基などを挙げることができる。

【0015】一般式(4)で表される化合物の具体例としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ- n -プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ- i -プロポキシリル)メタン、ビス(トリ- n -ブトキシリル)メタン、ビス(トリ-sec-ブトキシリル)メタン、ビス(トリ-tert-ブトキシリル)メタンなどのビス(トリアルコキシリル)メタン類；

【0016】1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ- n -プロポキシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ- i -プロポキシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ- n -ブトキシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-sec-ブトキシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-tert-ブトキシリル)エタンなどの

1, 2-ビス(トリアルコキシリル)エタン類；
【0017】1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシリル)メタン、1-(ジ- n -プロポキシメチルシリル)-1-(トリ- i -プロポキシリル)メタン、1-(ジ- n -ブトキシメチルシリル)-1-(トリ- n -ブトキシリル)メタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ- i -ブトキシリル)メタンなどとの1-(ジアルコキメチルシリル)-1-(トリアルコキシリル)メタン類；

【0018】1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシリル)エタン、1-(ジ- n -プロポキシメチルシリル)-2-(トリ- n -プロポキシリル)エタン、1-(ジ- i -プロポキシリル)-2-(トリ- i -プロポキシリル)エタン、1-(ジ- n -ブトキシメチルシリル)-2-(トリ- n -ブトキシリル)エタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ- i -ブトキシリル)エタンなどとの1-(ジアルコキメチルシリル)-2-(トリアルコキシリル)エタン類；

【0019】ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ- n -プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ- i -プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ- n -ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)メタンなどのビス(ジアルコキメチルシリル)メタン類；1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ- i -プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ- n -ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-tert-ブトキシメチルシリル)エタンなどの1, 2-ビス(ジアルコキメチルシリル)エタン類；

【0020】1, 2-ビス(トリメトキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ- n -プロポキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ- i -プロポキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ- n -ブトキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-sec-ブトキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-tert-ブトキシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ- i -ブトキシリル)ベ

ンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-s e c-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼンなどのビス(トリアルコキシリル)ベンゼン類;などを挙げることができる。これらの化合物(4)は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0021】上記化合物(4)中では、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタンなどのビス(トリアルコキシリル)メタン; 1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタンなどの1, 2-ビス(トリアルコキシリル)エタン; 1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタンなどの1-(ジアルコキシメチルシリル)-1-(トリアルコキシリル)メタン; 1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタンなどの1-(ジアルコキシメチルシリル)-2-(トリアルコキシリル)エタン; 1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタンなどの1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン; 1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタンなどの1, 2-ビス(ジアルコキシメチルシリル)エタン; 1, 2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンなどのビス(トリアルコキシリル)ベンゼン;が好ましく、特にビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタンなどのビス(トリアルコキシリル)メタン; 1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタンなどの1, 2-ビス(トリアルコキシリル)エタンが好ましい。

【0023】上記(A)成分を構成する化合物(1)~

(4)を加水分解、縮合させる際に、R'OHで表される基1モル当たり、0.25~3モルの水を用いることが好ましく、0.3~2.5モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.25~3モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下する恐れが無く、また、加水分解及び部分縮合反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ないためである。

【0024】(A)成分を構成する化合物(1)~(4)を加水分解、縮合させる際には、触媒を使用してもよい。この際に使用する触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げることができる。

【0025】金属キレート化合物としては、例えば、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-s e c-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-t-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-s e c-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-t-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-s e c-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、

テート) チタン、モノーi—プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノーn—ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ—sec—ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ—t—ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、テトラキス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) チタン、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) チタン、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) チタンなどのチタンキレート化合物；
【0026】トリエトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ—n—プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ—i—プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ—n—ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ—n—ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ—t—ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ—n—プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ—i—プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ—i—プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ—n—ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ—t—ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ—n—プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ—i—プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ—sec—ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ—t—ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトナート) チタン、トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、ジルコニウム、トリ—n—ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ—i—ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ—n—ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、ジ—t—ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、ジ—n—ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ—i—ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ—sec—ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ—t—ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジルコニウム、モノ

ノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-i-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；【0027】トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物；などを挙げることができる。

【0028】有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオ酸、ブタン酸、ベンタノン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、キ酸、マロン酸、スルホ酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げることができる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げができる。

【0029】有機塩基としては、例えば、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアノニウムハイドロオキサイドなどを挙げることができる。無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げることができる。

【0030】これら触媒のうち、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、より好ましくは、有機酸を挙げることができる。有機酸としては、特に酢酸、シウ酸、マレイン酸、マロン酸が好ましい。触媒として、有機酸を用いると、加水分解及び部分縮合反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少なく好ましい。これらの触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよ。

【0031】上記触媒の使用量は、化合物(1)～(4)のR¹Oーで表される基の総量1モルに対して、通常、0.00001～0.05モル、好ましくは0.00001～0.01モルである。

【0032】(A)成分が、化合物(1)～(4)の縮合物である場合には、その分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常、500～300,000、好ましくは、500～200,000、さらに好ましくは1,000～100,000程度である。

【0033】また、(A)成分中の(A-1)～(A-4)の割合は、完全加水分解縮合物に換算した各成分の割合で、(A-4)／{(A-1)、(A-2)および/または(A-3)}+(A-4)が5～50重量%、好ましくは5～45重量%、特に好ましくは10～45重量%であり{ただし、(A-1)、(A-2)および/または(A-3)}+(A-4)=100重量%、かつ(A-1) < (A-2)、かつ(A-3) < (A-2)である。完全加水分解縮合物に換算した各成分の割合で、(A-4)／{(A-1)、(A-2)および/または(A-3)}+(A-4)が5重量%未満では得られる塗膜の機械的強度が低下し、またCMP耐性が不良となる。一方、50重量%を超えると吸水性が高くなり得られる塗膜の電気的特性が低下する。なお、本発明において、完全加水分解縮合物とは、化合物(1)～(3)のSiOR基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造となったものをいう。

【0034】(B) (メタ)アクリレート系重合体

本発明において、アルコキシリル基を0.1～5モル%共重合してなる(メタ)アクリレート系重合体は、アルコキシリル基とラジカル重合性不飽和二重結合を有するモノマーとアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルより構成される。

【0035】アルコキシリル基とラジカル重合性不飽和二重結合を有するモノマーは、1分子中にアルコキシリル基とラジカル重合性不飽和二重結合をおのおの1個以上有する化合物であり、特に限定されない、アルコキシリル基とラジカル重合性不飽和二重結合を有するモノマーの具体例としては、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン、ビニルトリプロポキシラン、ビニルトリプトキシラン、ビニルメチルジメトキシラン、ビニルメチルジエトキシラン、ビニルジメチルメトキシラン、ビニルジメチルエトキシランなどのビニルアルコキシリル類；

【0036】アリルトリメトキシラン、アリルトリエトキシラン、アリルトリプロポキシラン、アリルトリプトキシラン、アリルメチルジメトキシラン、アリルメチルジエトキシラン、アリルジメチルメトキシラン、アリルジメチルエトキシランなどのアリルアルコキシリル類；ブニルトリメトキシラン、ブ

ニルトリエトキシラン、ブニルトリプロポキシラン、ブニルトリプトキシラン、ブニルメチルジメトキシラン、ブニルメチルジエトキシラン、ブニルジメチルエトキシランなどのブニルアルコキシリル類；

【0037】(3-アクリロキシプロピル)トリメトキシラン、(3-アクリロキシプロピル)トリエトキシラン、(3-アクリロキシプロピル)トリプロポキシラン、(3-アクリロキシプロピル)トリブトキシラン、(3-アクリロキシプロピル)メチルジメトキシラン、(3-アクリロキシプロピル)メチルジエトキシラン、(3-アクリロキシプロピル)ジメチルメトキシラン、(3-アクリロキシプロピル)ジメチルエトキシランなどの(3-アクリロキシプロピル)アルコキシリル類；

【0038】(メタクリロキシメチル)トリメトキシラン、(メタクリロキシメチル)トリエトキシラン、(メタクリロキシメチル)トリプロポキシラン、(メタクリロキシメチル)トリブトキシラン、(メタクリロキシメチル)メチルジメトキシラン、(メタクリロキシメチル)ジメチルメトキシラン、(メタクリロキシメチル)ジメチルエトキシランなどの(メタクリロキシメチル)アルコキシリル類；(2-メタクリロキシエチル)トリメトキシラン、(2-メタクリロキシエチル)トリエトキシラン、(2-メタクリロキシエチル)トリプロポキシラン、(2-メタクリロキシエチル)トリブトキシラン、(2-メタクリロキシエチル)メチルジメトキシラン、(2-メタクリロキシエチル)メチルジエトキシラン、(2-メタクリロキシエチル)ジメチルメトキシラン、(2-メタクリロキシエチル)ジメチルエトキシランなどの(2-メタクリロキシエチル)アルコキシリル類；

【0039】(3-メタクリロキシプロピル)トリメトキシラン、(3-メタクリロキシプロピル)トリエトキシラン、(3-メタクリロキシプロピル)トリプロポキシラン、(3-メタクリロキシプロピル)トリブトキシラン、(3-メタクリロキシプロピル)メチルジメトキシラン、(3-メタクリロキシプロピル)メチルジエトキシラン、(3-メタクリロキシプロピル)ジメチルメトキシラン、(3-メタクリロキシプロピル)ジメチルエトキシランなどの(3-メタクリロキシプロピル)アルコキシリル類；

【0040】(スチニルエチル)トリメトキシラン、(スチニルエチル)トリエトキシラン、(スチニルエチル)トリプロポキシラン、(スチニルエチル)トリブトキシラン、(スチニルエチル)メチルジメトキシラン、(スチニルエチル)メチルジエトキシラン、(スチニルエチル)ジメチルメトキシラン、(スチニルエチル)ジメチルエトキシランなどの(スチニルエチル)

チル) アルコキシシラン類；などが挙げられる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0041】これらの中で、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチニルトリエトキシシラン（3-アクリロキシプロピル）トリメトキシシラン、（3-アクリロキシプロピル）トリエトキシシラン、（メタクリロキシメチル）トリメトキシシラン、（メタクリロキシメチル）トリエトキシシラン、（2-メタクリロキシエチル）トリメトキシシラン、（2-メタクリロキシエチル）トリエトキシシラン、（3-メタクリロキシプロピル）トリメトキシシラン、（3-メタクリロキシプロピル）トリエトキシシラン、（スチルエチル）トリメトキシシラン、（スチルエチル）トリエトキシシラン、が特に好ましい。

【0042】アクリル酸エステルの具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、iso-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、ter-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘブチルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、テトラデシルアクリレート、ヘキサデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ジエチレングリコールアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジプロピレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールアクリレート、2-メトキシプロピルアクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、メトキシポリプロピレングリコールアクリレート、2-エトキシプロピルアクリレート、エトキシジプロピレングリコールアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルカルビトールアクリレート、ノニルフェニルアクリレート、ノニルフェニルカルビトールアクリレート、2-ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ジエチルアミノエチルアクリレート、n-ビニルビロリドン、ジシクロベンテニルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、グリシジルアクリレートなどのモノアクリレート類；

【0043】エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレング

チレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブチレングリコールジアクリレート、ネオベンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジアクリレート、2, 2-ビス（4-アクリロキシプロピロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-アクリロキシジエトキシフェニル）プロパンなどのジアクリレート類；トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ベンタエリスリトールトリアクリレートなどのトリアクリレート類；ベンタエリスリトールテトラアクリレートなどのテトラアクリレート類；などが挙げられる。これらは、1種または2種以上を同時に使用してもよい。

【0044】メタクリル酸エステルの具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、ter-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘブチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、テトラデシルメタクリレート、ヘキサデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、エトキシジエチレングリコールメタクリレート、エトキシポリエチレングリコールメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジプロピレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、2-メトキシプロピルメタクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、メトキシポリプロピレングリコールメタクリレート、2-エトキシプロピルメタクリレート、エトキシジプロピレングリコールメタクリレート、エトキシポリプロピレングリコールメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルカルビトールメタクリレート、ノニルフェニルメタクリレート、ノニルフェニルカルビトールメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジシクロベンテニルオキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、グリシジルメタクリレートなどのモノメタクリレート類；

【0045】エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレング

リコールジメタクリレート、ジプロビレングリコールジメタクリレート、ポリプロビレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、ネオベンチルグリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパンなどのジメタクリレート類; トリメチロールエタントリエタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリレート類; などが挙げられる。これらは、1種または2種以上を同時に使用してもよい。

【0046】本発明において、アルコキシシリル基を有するラジカル重合性モノマーは、(メタ)アクリレート系重合体を構成する全モノマーに、通常、0.1~10モル%、好ましくは0.1~8モル%の割合で含まれる。アルコキシシリル基を有するモノマーが0.1モル%未満の場合は得られる硬化物塗膜中の空隙のサイズが大きくなり微細配線間の層間絶縁膜材料として好ましくなく、10モル%を超える場合は加水分解及び部分縮合反応中にゲル化が生じやすくなり好ましくない。

【0047】本発明の膜形成用組成物において、(B)成分中の上記アルコキシシリル基の一部または全部が上記(A)成分と反応した状態で組成物中に存在することが好ましい。

【0048】本発明において、(メタ)アクリレート系重合体は、上記アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよびアルコキシシリル基を有するモノマー以外のラジカル重合性モノマーを40モル%以下共重合してもよい。ラジカル重合性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミドなどの不飽和アミド、アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル、メチルビニルケトンなどの不飽和ケトン、スチレン、α-メチルスチレンなどの芳香族化合物などを挙げることができる。

【0049】本発明において、(メタ)アクリレート系重合体のポリスチレン換算数平均分子量は、1,000~2,000,000、好ましくは1,000~50,000である。

【0050】また、本発明において、(メタ)アクリレート系重合体のSP値(溶解度パラメーター)は、好ましくは9~13である。SP値がこの範囲にあると、得られる塗膜の密度が低くなり低誘電となると共に、塗膜中の空隙サイズが小さい(<10nm、BJH法)ため、微細配線間の層間絶縁膜材料として好ましい。

【0051】本発明の(B) (メタ)アクリレート系重合体が、炭素数12以下の脂肪族アクリレートおよび/またはメタクリレートを50モル%以上含むことが好ましい。(B) (メタ)アクリレート系重合体として、この重合体を構成する(メタ)アクリル酸エステルをこの

ように限定することにより、450°C以下の温度で焼成した場合に誘電率の低い硬化物が得られるため好ましい。

【0052】(B) (メタ)アクリレート系重合体の使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物換算)100重量部に対し、通常、1~80重量部、好ましくは5~65重量部である。1重量部未満では、誘電率を下げる効果が小さく、一方、80重量部を超えると、機械的強度が低下する。

【0053】(C)溶媒

本発明の膜形成用組成物は、(A)成分および(B) (メタ)アクリレート系重合体を、(C)アルコール系、ケトン系、アミド系およびエステル系溶媒の群から選ばれたら少なくとも1種の溶媒に溶解または分散してなる。ここで、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、i-ブロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサンノール、2-メチルベンタノール、sec-ヘキサンノール、2-エチルブタノール、sec-ヘブタノール、ヘブタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサンノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘブタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘブタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサンノール、メチルシクロヘキサンノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒；

【0054】エチレングリコール、1, 2-ブロビレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ベンタンジオール-2, 4, 2-メチルベンタンジオール-2, 4、ヘキサンジオール-2, 5、ヘプタンジオール-2, 4, 2-エチルヘキサンジオール-1, 3、ジエチレングリコール、ジプロビレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロビレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；

【0055】エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロビレングリコールモノメチルエーテル、プロビレン

グリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒；などを挙げることができる。これらアルコール系溶媒は1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0056】これらアルコールの内、n-ブロパノール、i-ブロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ベンタノール、i-ベンタノール、2-メチルブタノール、sec-ベンタノール、t-ベンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルベンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどが好ましい。

【0057】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-ブロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ベンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサン、2, 4-ベンタノン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチヨン、などの他、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサンジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロー-2, 4-ヘプタンジオンなどのβ-ジケトン類などが挙げられる。これらはケトン系溶媒は1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0058】アミド系溶媒としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルピベリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルモルホリン、N-アセチルピベリジン、N-アセチルピロリジンなどが挙げられる。これらはアミド系溶媒は1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0059】エステル系溶媒としては、ジエチルカーボ

ネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸n-ブロピル、酢酸i-ブロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ベンチル、酢酸sec-ベンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルベンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。これらエステル系溶媒は1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。これらの

(C) 溶媒は、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0060】なお、(C) 溶媒として、アルコール系溶媒および/またはケトン系溶媒を用いると、塗布性が良好でかつ貯蔵安定性に優れた組成物が得られる点で好ましい。

【0061】本発明の膜形成用組成物は、上記の(C)溶媒を含有するが、(A)成分を構成する化合物(1)～(3)を加水分解および/または縮合する際に、同様の溶媒を使用することができる。

【0062】具体的には、(A)成分を構成する化合物(1)～(3)を溶解させた溶媒中に水または上記(C)溶媒中に希釈した水を断続的あるいは連続的に添加する。この際、触媒は、溶媒中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。この際の反応温度としては、通常、0～100°C、好ましくは15～90°Cである。

【0063】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、界面活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を上記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5～30mμ、好ましくは10～20mμ、固形分濃度が10～40重量%程度の

ものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル;触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。

【0064】コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200;川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤などを挙げることができる。

【0065】膜形成用組成物の調製方法

本発明の膜形成用組成物を調製するに際しては、例えば、(C)溶媒中、(A)成分を構成する化合物(1)～(3)および(B)成分を混合して、水を連続的または断続的に添加して、加水分解し、縮合すればよく、特に限定されない。

【0066】本発明の組成物の調製方法の具体例としては、下記①～④の方法などを挙げることができる。

① (A)成分を構成する化合物(1)～(3)、および(C)溶媒からなる混合物に、所定量の水を加えて、加水分解・縮合反応を行ったのち、(B)成分を混合しさらに加水分解・縮合反応を行う方法。

② (A)成分を構成する化合物(1)～(3)および(C)成分からなる混合物に、所定量の水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解・縮合反応を行なったのち、(B)成分を混合しさらに加水分解・縮合反応を行う方法。

③ (A)成分を構成する化合物(1)～(3)、(B)成分および(C)成分からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行う方法。

④ (A)成分を構成する化合物(1)～(3)、(B)成分および(C)成分からなる混合物に、所定量の水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解・縮合反応を行なう方法。

【0067】このようにして得られる本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2～30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2～30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要で有れば濃縮及び上記

(C)溶媒による希釈によって行われる。また、本発明の組成物は、貯蔵安定性に優れ、例えば、ガラス製密閉容器中、40°Cで1ヶ月放置前後の塗布膜厚の変化を測定した場合、その変化率が10%以内である。

【0068】本発明の組成物を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する。ここで、本発明の組成物を塗布することができる基

板としては、半導体、ガラス、セラミックス、金属などが挙げられる。また、塗布方法としては、スピンドル、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。本発明の組成物は、特にシリコンウエハ、SiO₂ウエハ、SiNウエハなどの上に塗布され、絶縁膜とすることに適している。

【0069】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～1.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1～3μm程度の塗膜を形成することができる。形成する塗膜の厚さは、通常、0.2～20μmである。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空中、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行なうことができる。この加熱方法としては、形成した塗膜を、①上記(B)成分の分解温度未満の温度で加熱して(A)成分を一部硬化させ、次いで上記(B)成分の分解温度以上の温度から最終硬化温度まで加熱し、低密度の硬化物とする方法、②上記(B)成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させ、低密度の硬化物とする方法などが挙げられる。

【0070】また、上記の(A)成分の硬化速度と(B)成分の分解速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。通常、(B)成分の分解温度は、通常、200～450°C、好ましくは200～350°Cであるので、塗膜は最終的にはこの温度以上に加熱される工程を含む。この工程は、減圧状態もしくは不活性ガス下で行われるのが好ましい。

【0071】このようにして得られる本発明の低密度化膜は、膜密度が、通常、0.35～1.2g/cm³、好ましくは0.4～1.1g/cm³、さらに好ましくは0.5～1.0g/cm³である。0.35g/cm³未満では、塗膜の機械的強度が低下し、一方、1.2g/cm³を超えると、低誘電率が得られない。この膜密度の調整は、本発明における膜形成用組成物中の(B)成分の含有量により、容易に調整することができる。

【0072】さらに、本発明の低密度化膜は、BJH法による細孔分布測定において10nm以上の空孔が認められず、微細配線間の層間絶縁膜材料として好ましい。この塗膜中の微細孔は、本発明における(B)成分を用いることで達成できる。

【0073】さらに、本発明の低密度化膜は、吸水性が低い点に特徴を有し、たとえば、塗膜を127°C、2.5atm、100%RHの環境に1時間放置した場合、放置後の塗膜のIRスペクトル観察からは塗膜への水の吸着は認められない。この吸水性は、本発明における膜形成用組成物中の(A-4)成分の含有量を本発明記載の範囲とする事で達成することができる。

【0074】さらに、本発明の低密度化膜の誘電率は、低誘電率であり、通常、2.6~1.2、好ましくは2.5~1.2、さらに好ましくは2.4~1.2である。この誘電率は、本発明の塗膜形成用組成物中の(B)成分の含有量により調製することができる。

【0075】本発明の低密度膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

【0076】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。また、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。

【0077】製造例1

(B) (メタ) アクリレート系重合体の調製；容量100mlのフラスコに、イソブチルメタクリレート18.32g、3-(トリメトキシシリル) プロピルメタクリレート1.68g、アロビスイソブチロニトリル(AIBN) 0.33g、2-メルカブトエタノール0.20gおよびプロピレングリコールモノメチルエーテル30gを入れ溶解させた。系内を窒素ガスで置換したのち、80°Cのオイルバスで加熱しながら、7時間攪拌すると粘稠なポリマー溶液が得られた。GPCでポリスチレン換算の平均分子量を測定すると、数平均分子量が5,000、重量平均分子量が9,000であった。また、SP値の計算値は9.3であった。

【0078】製造例2

(B) (メタ) アクリレート系重合体の調製；上記製造例1において、イソブチルメタクリレート18.32gを用いずにテトラヒドロフルフラリメタクリレート18.32gを用いた他は同様の操作を行い粘稠なポリマー溶液が得られた。GPCでポリスチレン換算の平均分子量を測定すると、数平均分子量が8,400、重量平均分子量が18,100であった。また、SP値の計算値は10.8であった。

【0079】製造例3

(B) (メタ) アクリレート系重合体の調製；上記製造例1において、イソブチルメタクリレート18.32gを用いずに2-ヒドロキシプロピルメタクリレート18.32gを用いた他は同様の操作を行い粘稠なポリマー溶液が得られた。GPCでポリスチレン換算の平均分子量を測定すると、数平均分子量が5,000、重量平均分子量が8,600であった。また、SP値の計算値は12.6であった。

【0080】実施例1

メチルトリメトキシシリラン243.6g(完全加水分解縮合物換算:120.0g)、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン214.5g(完全加水分解縮合物換算:80.0g)、製造例1記載の(B)成分26.9.2g(固体分含有量:40%)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル559.3g、メチル-*n*-ペンチルケトン239.7gの混合溶液に、マレイン酸1.0g(触媒/SiOR'=0.001mol比)を水157.7g(H₂O/SiOR'=1.0mol比)に溶かした水溶液を室温で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60°Cで2時間反応させたのち、減圧下で全溶液量1,000gとなるまで濃縮し、固体分含有量20%の膜形成用組成物を得た。得られた組成物を8インチシリコンウェハ上にスピンドル法により塗布し、大気中80°Cで5分間、次いで窒素下200°Cで5分間加熱したのち、さらに真空下で340°C、360°C、380°Cの順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空下425°Cで1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。さらに、得られた膜を、下記のとおり評価した。結果を表1に示す。

【0081】膜形成用組成物の評価

1. 貯蔵安定性

本発明における膜形成用組成物80mlを容量100mlのガラス製ねじ口瓶に入れて密閉し、40°Cオートクレーブ中で1ヶ月放置した。放置前後のサンプルを2500rpm31秒のスピンドル条件で塗布し、上記実施例1記載の方法で焼成した時の膜厚を光学式膜厚計(Rudolph Technologies社製、SpectraLaser 2000)にて測定し、その変化率{[(放置後のサンプルの膜厚-放置前のサンプルの膜厚)/放置前のサンプルの膜厚]×100}を算出し、下記基準にて評価した。

○: 膜厚変化率<10%

×: 膜厚変化率≥10%

【0082】2. 誘電率

得られた膜に対して蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパッカード(株)製、HP16451B電極およびHP4284AプレシジョンLCRメータを用いてCV法により当該塗膜の誘電率を測定した。結果を表1に示す。

【0083】3. 膜密度

密度は、膜の膜厚と膜の面積から求めた体積と、膜の重量から算出した。

4. 細孔分布

得られた硬化物の細孔分布を、COULTER社製OMNISORP 100/360 SERIESを用いてBJH法で測定し、下記基準に従って評価した。

○: 10 nm以上の細孔が認められない。
×: 10 nm以上の細孔が認められる。

【0084】5. 弹性率

得られた膜を、ナノインデンターXP（ナノインスツルメント社製）を用いて、連続剛性測定法により測定した。

6. 吸水性

得られた塗膜を127°C、2.5 atm、100%RHの環境に1時間放置し、放置後の塗膜のIRスペクトルを観察した。放置前の塗膜のIRスペクトルと比較して、3,500 cm⁻¹付近のH₂Oに起因する吸収の有無を観察し、吸水性を下記基準に従い評価した。

○: 吸收無し
×: 吸收有り

【0085】7. CMP耐性

得られた膜を、以下の条件で研磨した。

スラリー: シリカ-過酸化水素系

研磨圧力: 300 g/cm²

研磨時間: 60秒

評価は、以下の基準にて行った。

○: 変化なし

△: 一部にはがれやキズがある。

×: 全て剥がれる。

【0086】実施例2

実施例1において、(B)成分として製造例2に記載の組成物を用い、かつマレイン酸1.0 gの代わりにシュウウ酸0.8 gを用いた以外は、実施例1と同様にして、膜形成用組成物を調製した。結果を表1に示す。

実施例3

実施例1において、(B)成分として製造例3に記載の組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして、膜形成用組成物を調製した。結果を表1に示す。

【0087】実施例4

テトラメトキシシラン50.7 g（完全加水分解縮合物換算: 20.0 g）、メチルトリメトキシシラン162.4 g（完全加水分解縮合物換算: 80.0 g）、ジメチルジメトキシシラン32.4 g（完全加水分解縮合物換算: 20.0 g）、1,2-ビス（トリエトキシリル）メタン230.5 g（完全加水分解縮合物換算: 80.0 g）、製造例1記載の(B)成分166.7 g（固形分含有量: 40%）、プロピレングリコールモノメチルエーテル798.9 gの混合溶液に、マレイン酸1.1 g（触媒/SiOR¹=0.001 mol比）を水171.3 g (H₂O/SiOR¹=1.0 mol比) に溶かした水溶液を室温で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60°Cで2時間反応させたのち、減圧下で全溶液量1,000 gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%の膜形成用組成物を得た。

【0088】得られた組成物を8インチシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布し、大気中80°Cで5分

間、次いで窒素下200°Cで5分間加熱したのち、さらに真空下で340°C、360°C、380°Cの順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空下425°Cで1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。さらに、得られた膜を、実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0089】実施例5

テトラメトキシシラン101.3 g（完全加水分解縮合物換算: 40.0 g）、メチルトリメトキシシラン203.0 g（完全加水分解縮合物換算: 100.0 g）、1,2-ビス（トリエトキシリル）エタン160.9 g（完全加水分解縮合物換算: 60.0 g）、製造例1記載の(B)成分166.7 g（固形分含有量: 40%）、プロピレングリコールモノプロピルエーテル783.2 g、ジエーブロボキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン1.7 g（触媒/SiOR¹=0.004 mol比）の混合溶液に、水177.5 g (H₂O/SiOR¹=1.0 mol比) を60°C加温下で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60°Cで2時間反応させたのち、アセチルアセトン100.0 gを加え、その後、減圧下で全溶液量1,000 gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%の膜形成用組成物を得た。

【0090】得られた組成物を8インチシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布し、大気中80°Cで5分間、次いで窒素下200°Cで5分間加熱したのち、さらに真空下で340°C、360°C、380°Cの順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空下425°Cで1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。さらに、得られた膜を、実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0091】比較例1

実施例1において、製造例1に記載の(B)成分を使用しない以外は、実施例1と同様にして組成物を製造し、基板に塗布し加熱して、膜を形成した。得られた膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0092】比較例2

メチルトリメトキシシラン405.9 g（完全加水分解縮合物換算: 200.0 g）、製造例1記載の(B)成分214.3 g（固形分含有量: 40%）、プロピレングリコールモノメチルエーテル799.0 gの混合溶液に、マレイン酸1.0 g（触媒/SiOR¹=0.001 mol比）を水161.1 g (H₂O/SiOR¹=1.0 mol比) に溶かした水溶液を室温で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60°Cで2時間反応させたのち、減圧下で全溶液量1,000 gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%の膜形成用組成物を得た。得られた組成物を8インチシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布し、大気中80°Cで5分間、次いで窒素下200°Cで5分間加熱したのち、さらに真空下で340°C、360°C、380°Cの順でそれぞれ30

分間ずつ加熱し、さらに真空下425°Cで1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。さらに、得られた膜を、実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0093】比較例3

実施例1において、製造例1に記載の(B)成分を使用せず、代わりにポリメチルメタクリレート樹脂(分子量

20,000)を使用する以外は、実施例1と同様にして組成物を製造し、基盤に塗布し加熱して膜を形成した。得られた膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0094】

【表1】

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○
誘電率	2.3	2.3	2.2	2.4	2.4	3.0	2.3	2.5
膜密度(g/cm ²)	1.1	1.1	1.0	1.2	1.2	1.7	1.1	1.3
細孔分布	○	○	○	○	○	○	○	×
弾性率(GPa)	4.1	4.0	3.8	4.9	4.3	9.5	1.8	3.8
吸水性	○	○	○	○	○	○	○	○
CMP耐性	○	○	○	○	○	○	×	△

【0095】

【発明の効果】本発明によれば、450°C以下の硬化可能であり、得られる膜が均一かつ低密度で、低誘電

率、低吸水性で、CMP耐性に優れ、しかも空隙サイズが小さい、膜形成用組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 今野 圭二

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 塩田 淳

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 山田 欣司

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 後藤 幸平

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BG042 BG052 BG062 BG072

CD192 CP051 EC036 EC046

EE036 EE046 EH006 EH036

EH146 EH156 EL066 EL086

EP016 EU026 EU076 EU236

FD310 GH00 GP00 GQ01

GQ05

4J038 CG142 CH032 CH042 CL002

DL021 DL031 GA15 JC32

KA06 NA21 PA19 PB09